

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 03 572.9

Anmeldetag: 30. Januar 2003

Anmelder/Inhaber: Degussa AG, Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Flüssige Wasch- und Reinigungsmittelzusammen-
setzung

IPC: C 11 D 3/395

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüng-
lichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 9. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Scholz

Flüssige Wasch- und ReinigungsmittelzusammensetzungBeschreibung:

Die Erfindung richtet sich auf eine flüssige Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung, enthaltend ein flüssiges Medium mit einem Wassergehalt bis zu 15 Gew.-% und im flüssigen Medium suspendierte teilchenförmige umhüllte Bleichmittel.

Obgleich Bleichmittel enthaltende Wasch- und Reinigungsmittel meist in Pulver- oder Granulatform Anwendung finden, besteht ein Interesse daran, solche Produkte auch in flüssiger Form zu vermarkten und anzuwenden.

Aus dem GB-Patent 1 303 810 sind gießfähige, flüssige Zusammensetzungen für Reinigungs- und Spühlzwecke bekannt, welche ein klares flüssiges Medium und eine oder mehrere darin suspendierte teilchenförmige Komponenten enthalten. Das flüssige Medium, das wässrig oder nicht-wässrig sein kann, enthält eine oder mehrere reinigungsaktive Komponenten, wie auf den Anwendungszweck gerichtete anionische, nicht-ionische oder kationische Tenside. Bei dem im flüssigen Medium suspendierten Material handelt es sich zweckmäßiger Weise um solche Komponenten, welche im Mittel einen spezifischen technischen Effekt erzeugen. Als Beispiele werden in diesem Dokument Bleichmittel, Enzyme und Parfüme genannt, wobei diese Stoffe von einer Hülle umgeben sein können, welche dazu dient, eine Wechselwirkung mit dem flüssigen Medium zu vermeiden. Ein gattungsgemäßes Reinigungsmittel enthält eine bleichwirksame Chlorverbindung, nämlich eine Natriumhypochloritlösung, verkapselt in einem Polyethylenwachs. Die gattungsgemäßen

Mittel enthalten zusätzlich Stoffe zur Einstellung der rheologischen Eigenschaften, wodurch die teilchenförmigen Bestandteile im flüssigen Medium in stabiler Suspension gehalten werden.

5

Die GB 1,303,810 A1 gibt keinen Hinweis, ob und in welcher Form Natriumpercarbonat, das bekanntlich in Gegenwart von Feuchtigkeit wenig stabil ist und daher bei der Lagerung in einem Wasser enthaltenden Flüssigwaschmittel ein hoher Aktivsauerstoffverlust erwartet werden muss, in ein flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet werden kann.

10

Aus der WO 01/66685 A1 sind nichtwässrige flüssige Wasch- und Reinigungsmittel bekannt, welche durch die Anwesenheit flüssiger Bleichaktivatoren gekennzeichnet sind. Unter „nichtwässrig“ wird ein Gehalt an freiem Wasser von unter 5 Gew.-%, insbesondere unter 2 Gew.-% verstanden. Die Mittel können auch dispergierte Bleichmittel enthalten. Genannt werden u.a. Natriumperborate, Natriumpercarbonat, Persulfate, Peroxypyrophosphate, Alkyl- und Arylperoxysäuren. Die Bleichmittel können auch umhüllt sein, jedoch werden keine spezifischen Umhüllungen angegeben. Die Mittel der Beispiele enthalten weder Natriumpercarbonat noch ein umhülltes Natriumpercarbonat. Das Problem des Verlustes an Aktivsauerstoff während der Lagerung derartiger bleichmittelhaltiger Mittel durch anwesendes Wasser wird nicht angesprochen.

20

25

30

Aus der WO 02/057402 A1 sind wasch- und reinigungsaktive flüssige Zusammensetzungen bekannt, welche ein transparentes oder transluzentes flüssiges Medium und feste Partikel enthält, wobei das flüssige Medium weniger als 10

Gew.-% Wasser enthält und die Zusammensetzung in Beuteln aus einem transparenten oder transluzenten wasser-löslichen Material in anwendungsgerechten Portionen abgepackt ist. Das flüssige Medium enthält insbesondere anionische und/oder nicht-ionische Tenside, wasserlösliche Builder und zusätzlich Lösungsmittel, wie Alkohole. Bei den festen Partikeln handelt es sich insbesondere um Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Enzyme. Unter den bleichwirksamen Komponenten werden Alkalimetallpercarbonate, insbesondere Natriumpercarbonat genannt. Zweckmäßigerweise werden solche Stoffe in Granulatform und insbesondere in umhüllter Form verwendet, wobei das Hüllmaterial ein oder mehrere anorganische Salze, wie Alkalimetallsilikate, Carbonat- und Boratsalze, oder organische Materialien, wie Wachse, Öle und Seifen umfassen kann.

Wesentliches Merkmal der Zusammensetzungen gemäß WO 02/057402 A1 ist, dass sowohl das flüssige Medium als auch der Beutel transparent oder transluzent sind. Aus Gründen einer besseren Vermarktung wurde inzwischen erkannt, dass es vorteilhafter wäre, wenn der Beutel und/oder das Medium undurchsichtig wären, da der Kunde das suspendierte Material als nachteilig ansehen und/oder mit einer unerwünschten Qualitätsänderung in Verbindung bringen könnte.

Das zuvor gewürdigte Dokument enthält kein Beispiel eines Waschmittels, das ein teilchenförmiges Bleichmittel, wie Natriumpercarbonat enthält. Dem Dokument lässt sich auch nicht entnehmen, welche Kriterien einer Umhüllung von Natriumpercarbonat erfüllt sein müssen, um in einem Wasser enthaltenden flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel einerseits eine ausreichende Lagerstabilität, andererseits

aber eine gute Wirksamkeit während des Wasch- oder Reinigungsprozesses zu gewährleisten.

5 Zwar ist aus der zuvor genannten WO-Schrift und anderen Dokumenten bekannt, dass die Lagerstabilität von Natriumpercarbonat in feucht-warmer Umgebung durch Aufbringung einer ein- oder mehrschichtigen Umhüllung, wobei ein Hüllmaterial auch ein Alkalimetallsilikat ist, verbessert werden kann, jedoch haben sich die bisher
10 bekannten Produkte in der einen oder anderen Hinsicht, insbesondere bezüglich ihrer Lagerstabilität anwendungsgerechten Freisetzung des Bleichmittels, als ungeeignet zum Einsatz in flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln erwiesen.

15

Zwar ist bekannt, dass durch Aufbringen einer Hüllschicht aus im wesentlichen Alkalimetallsilikat auf Natriumpercarbonatpartikel, die Freisetzung des Natriumpercarbonats in wässriger Umgebung verzögert werden
20 kann, jedoch sind für eine ausreichende Verzögerung große Hüllmengen erforderliche, die ihrerseits die Waschwirksamkeit negativ beeinträchtigen, da das Alkalimetallsilikat nicht befriedigend in der Waschlauge gelöst wird und somit die „Hüllen“ auf der Wäsche als
25 Grauschleier niedergeschlagen können. Derartige ungelöste Bestandteile können auch zu unerwünschten Ablagerungen in der Waschmaschine führen.

Die EP 0 623 553 A1 lehrt, dass die Lösezeit von
30 Natriumpercarbonat, das eine Hüllschicht aus 1,5 Gew.-% Natriumsilikat aufweist, bei 3,5 Minuten liegt. Eine Erhöhung der Hüllschicht auf 12,5 Gew.-% führt zwar zu einer Lösezeitverlängerung auf etwa 9 Minuten, jedoch

erwies sich ein derart umhülltes Natriumpercarbonat in einem flüssigen Waschmittel mit etwa 5 Gew.-% Wasser als nicht geeignet, weil es während der Lagerung zu einem zu hohen Aktivsauerstoffverlust kam. Gemäß EP 0 992 575 A1

5 lässt sich die Lösezeit von Natriumpercarbonat zwar weiter erhöhen, indem zum Umhüllen ein Alkalimetallsilikat mit einem Modul von größer 3 bis 5 verwendet wird und in entsprechend hoher Menge zum Einsatz kommt; jedoch führen die so erhaltenen Produkte zu dem bereits genannten
10 Grauschleier.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es demgemäß, eine flüssige Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung bereitzustellen, welche ein flüssiges Medium mit einem
15 Wassergehalt bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, und ein oder mehrere im flüssigen Medium suspendierte teilchenförmige umhüllte Bleichmittel, insbesondere umhülltes Natriumpercarbonat, enthält das eine ausreichende Lagerstabilität bei
20 gleichzeitig hoher Bleichwirksamkeit aufweist.

Gemäß einer weiteren Aufgabe der Erfindung sollten die in der Zusammensetzung enthaltenen teilchenförmigen umhüllten Bleichmittel, wie insbesondere umhülltes
25 Natriumpercarbonat, eine solche Umhüllung aufweisen, welche bei der Verwendung als Waschmittel zu keinem Grauschleier führt.

Gemäß einer weiteren Aufgabe der Erfindung sollten solche
30 Zusammensetzungen bereitgestellt werden, welche neben einem teilchenförmigen umhüllten Bleichmittel auf der Basis einer anorganischen Peroxyverbindung zusätzlich Aktivatoren enthalten, deren Wirkung sich auch nach längerer Lagerzeit

voll entfaltet und die Peroxyverbindung sowie der Aktivator während des Wasch- oder Reinigungsprozesses etwa gleich schnell auflösen und somit zur Bildung einer Peroxycarbonsäure befähigt sind.

5

Gemäß weiteren Aufgaben sollten solche Zusammensetzungen bereit gestellt werden, denen optisch nicht angesehen werden kann, dass sie ein suspendiertes Material enthält

10

Die vorgenannten Aufgaben sowie weitere Aufgaben wie sie sich aus der nachfolgenden Beschreibung herleiten, werden durch die erfindungsgemäße Zusammensetzungen gelöst.

15

Gefunden wurde eine flüssige Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung, enthaltend ein flüssiges Medium mit einem Wassergehalt bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, und ein oder mehrere im flüssigen Medium suspendierte teilchenförmige umhüllte Bleichmittel aus der Reihe anorganischer und organischer

20

Peroxyverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass das Bleichmittel eine mindestens zweischichtige Umhüllung aufweist, wobei eine innerste Schicht, welche 2 bis 20 Gew.-% des umhüllten Bleichmittels ausmacht, als Hauptkomponente(n) ein oder mehrere hydratbildende

25

anorganische Salze enthält, und eine äußere Schicht, welche 0,2 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis kleiner 3 Gew.-% des umhüllten Bleichmittels ausmacht, als Hauptkomponente(n) Alkalimetallsilikat(e) mit einem Modul SiO_2 zu M_2O (M = Alkalimetall) von größer 2,5 enthält, und wobei das

30

umhüllte Bleichmittel eine Lösezeit von mindestens 5 Minuten (gemessen für 95%-ige Auflösung in Wasser bei 15°C und 2 g/l) aufweist.

Üblicherweise enthält die Zusammensetzung mindestens eine solche Menge Wasser, wie sie als Nebenbestandteil in den Einsatzstoffen vorhanden ist, mindestens also etwa 0,5 Gew.-%. Das Wasser kann in freier Form und/oder leicht gebundener Form vorliegen. Die angegebene Menge ist jene, welche mittels Karl-Fischer-Titration erfassbar ist.

Die Unteransprüche richten sich auf bevorzugte Ausführungsformen der Zusammensetzung, wobei besonders bevorzugte Zusammensetzungen als Bleichmittel ein erfindungsgemäß umhülltes Natriumpercarbonat enthalten. Schließlich richtet sich ein weiterer Unteranspruch auf eine gattungsgemäße Zusammensetzung, welche in portionierter Form in für Wasch- und Reinigungszwecke geeigneten Beuteln aus einem wasserlöslichen polymeren Material abgepackt ist.

Es wurde gefunden, dass erfindungsgemäße flüssige Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen mit einer anspruchsgemäßen zweischichtigen Umhüllung auf dem teilchenförmigen Bleichmittel sowohl die in der Praxis gewünschte Lagerstabilität aufweisen, als auch wegen der speziellen Auswahl und Ausführungsform der Umhüllung das Problem einer Vergrauung der Wäsche im wesentlichen vermeiden. Überraschenderweise ist es sogar möglich, in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen solche umhüllten Bleichmittel zu verwenden, deren gesamte Hüllmenge unter 10 Gew.-%, bezogen auf das umhüllte Bleichmittel ausmacht.

Es wurde festgestellt, dass die Lösezeit des umhüllten Bleichmittels in Wasser - 95 %-ige Auflösung bei 15 °C bei einer Einsatzkonzentration von 2 g/l - ein wichtiges Auswahlkriterium für die Eignung eines umhüllten

- 5 Bleichmittels für flüssige Wasch- und Reinigungsmittel ist. Zweckmäßigerweise liegt die Lösezeit über 5 Minuten, insbesondere über 10 Minuten und insbesondere im Bereich von 15 bis 30 Minuten. Die Lösezeit ist jedoch nicht das einzige Auswahlkriterium, sondern zusätzlich muss der Rest-
- 10 Aktivsauerstoffgehalt in einer wasserhaltigen Waschmitteltestrezeptur nach angemessener Lagerzeit ermittelt werden. Zweckmäßigerweise liegt der Rest-Aktivsauerstoffgehalt einer 10 Gew.-%
- 15 Aktivsauerstoffkomponente enthaltenden erfindungsgemäßen Zusammensetzung - die für Testzwecke verwendete Zusammensetzung wird im Beispielteil angegeben - nach 4-wöchiger Lagerung in verschlossenen PE-Gebinden, bei 35 °C über 50 % und vorzugsweise über 60 %, besonders bevorzugt um/über 70 %.

20

- Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können eine oder mehrere anorganische und/oder organische Peroxyverbindungen enthalten. Bei den anorganischen Peroxyverbindungen handelt es sich insbesondere um solche Verbindungen, welche beim
- 25 Auflösen in Wasser Wasserstoffperoxid freisetzen. Beispiele hierfür sind Percarbonate, Perborate, Perphosphate, Persulfate und Persilikate, wobei es sich bevorzugt um Alkalimetallsalze und besonders bevorzugt um Natriumsalze dieser Stoffklassen handelt. Besonders bevorzugt handelt es
- 30 sich um Natriumpercarbonat, der allgemeinen Formel $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$.

Gemäß einer alternativen Ausführungsform enthält die Zusammensetzung als Bleichmittel eine umhüllte organische

Peroxyverbindung, wobei es sich hierbei insbesondere um eine bei Raumtemperatur feste aromatische oder aliphatische Peroxycarbonsäure mit einer, zwei oder mehreren Peroxygruppen handelt. Vorzugweise handelt es sich um Peroxysäuren mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 6 bis 18 Kohlenstoffatomen. Beispiele aliphatischer Peroxysäuren mit einer Peroxygruppe sind Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure und Phtalimidoperoxycaprinsäure. Auch aromatische Peroxysäuren mit einer oder zwei Peroxygruppen wie Peroxyphthalsäure, Peroxyisophthalsäure, Diperoxyphthalsäure und Diperoxyisophthalsäure sind gut geeignet. Unter den aliphatischen Peroxysäuren mit zwei Peroxygruppen werden beispielhaft lineare Diperoxydicarbonsäuren, wie n-Hexandiperoxydicarbonsäure, n-Octandiperoxydicarbonsäure und n-Dodecandiperoxydicarbonsäure genannt. Einsatzfähig sind auch 2-(C₁ bis C₁₂)Alkyldiperoxysuccinsäure, wie 2-n-Deyldiperoxybutan-1,4-disäure. Wirksam sind auch Diacylperoxide. Es ist ein besonderer Vorzug der Erfindung, dass die erfindungsgemäße Beschichtung mit einem hydratbildenden Salz als innerste Schicht zu einer sehr guten Phlegmatisierung der Peroxyverbindung führt, so dass es zu keinen unerwünschten Wechselwirkungen zwischen der organischen Peroxyverbindung und oxidationsfähigen Bestandteilen im flüssigen Medium kommt. Bei den schwerer wasserlöslichen organischen Peroxycarbonsäuren kann auf die Löslichkeits-verlängernde zweite Schicht verzichtet werden. Es genügt dann die einschichtige Umhüllung mit einem hydratbildenden Salz.

Die Hüllmenge der innersten Schicht liegt üblicherweise im Bereich von 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das umhüllte Bleichmittel, prinzipiell könnte die Hüllmenge aber auch erhöht werden, sofern dies erwünscht ist. In der Praxis reicht eine Hüllmenge der innersten Schicht im Bereich von

2 bis 10 Gew.-%, insbesondere 3 bis 7 Gew.-% aus, um eine ausreichende Stabilisierung in Verbindung mit einer oder mehreren äußeren Hüllschichten zu gewährleisten. Die innerste Hüllschicht kann ein oder mehrere hydratbildende anorganische Salze enthalten, wobei es sich hierbei vorzugsweise um Salze aus der Reihe der Alkalimetallsulfate, Magnesiumsulfat, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallbicarbonate, gemischte Salze von Alkalimetallbicarbonat und/oder Alkalimetallcarbonat, wie Natriumsequicarbonat und $[\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{Na}_3\text{CO}_3)_n]$, Alkalimetallborate und Alkalimetallperborate. Die innerste Schicht kann zusätzlich zu einem oder mehreren hydratbildenden anorganischen Salzen zusätzlich auch weitere stabilisierend wirkende Verbindungen, wie Alkalimetallsalze von Carbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren enthalten. Wie zuvor genannt, handelt es sich bei diesen Salzen besonders bevorzugt um Natriumsalze. Besonders bevorzugt enthält das Bleichmittel als innerste Hüllschicht eine solche aus im wesentlichen Natriumsulfat. Bei den zuvor genannten Hüllmengen handelt es sich jeweils um Gewichtsprozent bezogen auf das umhüllte Bleichmittel, wobei das Hüllmaterial hydratfrei berechnet wurde.

Auf der innersten Hüllschicht liegen eine oder mehrere äußere Hüllschichten, wovon eine dieser Hüllschichten als Hauptkomponente(n) Alkalimetallsilikat(e) mit einem Modul von größer 2,5, vorzugsweise 3 bis 5 und besonders bevorzugt 3,2 bis 4,2 enthält. Bei der Angabe des Moduls des in einer äußeren Hüllschicht als Hauptkomponente enthaltenen Alkalimetallsilikats, handelt es sich um jenen Modul welcher die Alkalimetallsilikatlösung aufwies, welche zur Herstellung der entsprechenden Hüllschicht eingesetzt wurde. Der Begriff "Alkalimetallsilikat enthaltende äußere Hüllschicht" steht entweder für die äußerste Hüllschicht

einer, mindestens zwei Schichten umfassenden Umhüllung der Natriumpercarbonatpartikel oder für eine Hüllschicht, die ihrerseits von einer oder mehreren Schichten überlagert und unterlagert sein kann.

5

Bevorzugte Zusammensetzungen enthalten umhüllte Natriumpercarbonatpartikel, welche nach einem beliebigen Herstellungsverfahren erzeugt worden sein können und an sich bekannte Stabilisatoren, wie Magnesiumsalz, Silikate und Phosphate enthalten können.

10

Bei dem Kristallisationsverfahren zur Herstellung des Natriumpercarbonatkerns werden Wasserstoffperoxid und Natriumcarbonat in wässriger Phase in Gegenwart oder in
15 Abwesenheit eines Aussalzungsmittels zu Natriumpercarbonat umgesetzt und letzteres von der Mutterlauge abgetrennt. Bei den Verfahren durch Wirbelschicht-Sprühgranulation werden eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung und eine wässrige Sodalösung auf Natriumpercarbonatkeime, welche sich in
20 einer Wirbelschicht befinden, aufgesprüht, und gleichzeitig wird Wasser verdampft. Schließlich kann auch Natriumpercarbonat durch Kontaktieren von fester Soda oder einem Hydrat derselben mit einer wässrigen Wasserstoffperoxidlösung und Trocknen gewonnen werden.

25

Im Hinblick auf eine hohe innere Stabilität des Natriumpercarbonatkerns in Gegenwart von Waschmittelbestandteilen ist es besonders zweckmäßig, wenn der mittlere Partikeldurchmesser größer 0,5 mm ist und
30 besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 1 mm liegt. Zweckmäßigerweise enthält das Partikelspektrum im wesentlichen keine Partikel kleiner 0,2 mm.

Der Durchmesser der mindestens zweischichtig umhüllten Natriumpercarbonatpartikel ist nur wenig größer als jener des Natriumpercarbonatkerns. Im allgemeinen ist die Dicke der gesamten Umhüllung des Natriumpercarbonatkerns kleiner als 20 μm . Vorzugsweise liegt die Schichtdicke der mindestens zwei Schichten im Bereich von 2 bis 15 μm , insbesondere 4, bis 10 μm . Da die Menge der innersten Hüllschicht der erfindungsgemäß umhüllten Natriumpercarbonatpartikel in der Regel einen deutlich größeren Anteil ausmacht als die Alkalimetallsilikat enthaltende äußere Schicht, ist auch die Dicke der innersten Schicht in der Regel größer als jene der Alkalimetallsilikat enthaltenden äußeren Schicht.

15

Obgleich in der Beschreibung, analog wie dies im Stand der Technik erfolgte, von einzelnen Schichten die Rede ist, ist festzuhalten, dass die Bestandteile der übereinander liegenden Schichten zumindest im Grenzbereich ineinander übergehen können. Diese mindestens teilweise Durchdringung resultiert daraus, dass beim Partikel der Peroxyverbindung beziehungsweise der eine Hüllschicht aufweisenden Partikel der Peroxyverbindung unter Verwendung einer wässrigen Beschichtungsmittellösung die Oberfläche teilweise angelöst wird.

25

Das Umhüllen der anorganischen und organischen Peroxyverbindungen erfolgt in an sich bekannter Weise. Im Prinzip werden die zu umhüllenden Partikel mit einer eine oder mehrere Hüllkomponenten enthaltenden Lösung möglichst gleichmäßig ein oder mehrfach kontaktiert und gleichzeitig oder anschließend getrocknet. Beispielsweise kann das Kontaktieren auf einem Granulierteller oder in einem

30

Mischer, wie Taumelmischer, erfolgen. Besonders bevorzugt erfolgt das Beschichten durch Wirbelschichtcoating, wobei zunächst eine erste Lösung, enthaltend die Hüllkomponente(n) zur Ausbildung einer innersten Schicht, und anschließend eine zweite Lösung, enthaltend die Hüllkomponente(n) zur Ausbildung einer äußeren Schicht, auf die in einer Wirbelschicht befindliche Peroxyverbindung beziehungsweise mit einer oder mehreren Schichten umhüllte Peroxyverbindung aufgesprüht und gleichzeitig mit dem Wirbelschichtgas getrocknet wird. Wirbelschichtgas kann ein beliebiges Gas sein, insbesondere Luft, mit einem Verbrennungsgas direkt erhitzte Luft mit einem CO_2 -Gehalt im Bereich von zum Beispiel 0,1 bis etwa 15 %, reines CO_2 , Stickstoff und Inertgase. Zur Detailausführung des Wirbelschichtcoatings wird auf die eingangs gewürdigten Dokumente verwiesen.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht die innerste Hüllschicht im wesentlichen aus Natriumsulfat das zum Teil auch in hydratisierter Form vorliegen kann. Unter dem Begriff „im wesentlichen“ wird verstanden, dass zumindest in der Grenzschicht zwischen dem Natriumpercarbonatkern und der innersten Schicht auch Natriumbicarbonat oder ein Doppelsalz von Natriumbicarbonat, wie Sesquicarbonat oder Wegscheider Salz, enthalten sein können.

Bei der Alkalimetallsilikate enthaltenden äußeren Hüllschicht handelt es sich vorzugsweise um eine solche von Natriumsilikat, welche durch Beschichten einer innersten Hüllschicht aufweisenden Peroxyverbindung unter Verwendung einer Natrium-Wasserglaslösung mit einem anspruchsgemäßen Modul erhalten wurde. Sofern die innerste Hüllschicht alkalisch wirkende Bestandteile, wie

Natriumcarbonat enthält, kann sich der Modul an einer auf der innersten Hüllschicht befindlichen Alkalimetallsilikatschicht etwas erniedrigen und damit die Lösezeit verkürzen, da zumindest im Grenzbereich Wechselwirkungen zwischen den Bestandteilen der Hüllschichten nicht ausgeschlossen werden können. Sofern die Alkalimetallsilikat enthaltende Hüllschicht durch Wirbelschichtcoating erzeugt wird, wobei ein CO₂ enthaltendes Gas als Wirbelschichtgas oder Treibgas verwendet wird, kann es dagegen zu einer Absenkung des pH-Wertes kommen, woraus eine Modulerhöhung und damit Lösezeiterhöhung resultieren.

Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Zusammensetzung eine mindestens zweischichtig umhüllte Peroxyverbindung, wobei die Alkalimetallsilikat enthaltende Schicht unter Verwendung einer wässrigen Alkalimetallsilikatlösung mit einer Konzentration von gleich oder kleiner 20 Gew.-%, vorzugsweise etwa 5 bis 10 Gew.-% hergestellt wurde. Bei einer festgelegten Alkalimetallsilikatmenge und festgelegtem Modul in der Umhüllung lässt sich nämlich die Lösezeit dadurch erhöhen, dass die Einsatzkonzentration Alkalimetallsilikat in der Lösung abgesenkt wird. Auf diese Weise ist es möglich, mit einer wesentlich geringeren Alkalimetallsilikatmenge ausreichend stabil umhüllte Peroxyverbindungen zu erhalten, welche in einer flüssigen Waschmittelzusammensetzung das bekannte Vergrauungsproblem vermindern oder vermeiden. Durch die Absenkung der Alkalimetallsilikatkonzentration in der zur Beschichtung verwendeten Sprühlösung ist es möglich, die Alkalimetallsilikatmenge in der Umhüllung auf Werte unter 3 Gew.-% und vorzugsweise auf Werte im Bereich von 0,5 bis 1,5 Gew.-% abzusenken. Überraschenderweise weisen solche Produkte eine hohe Lagerstabilität in wasserhaltigen

Flüssigwaschmitteln auf und lösen sich dennoch ausreichend rasch, um zum richtigen Zeitpunkt den Aktivsauerstoff freisetzen zu können.

- 5 Weitere Einzelheiten zur Herstellung und Zusammensetzung der besonders bevorzugten mindestens zweischichtig umhüllten Natriumpercarbonatpartikel lassen sich der DE 102 61 161.0, deren Offenbarung voll inhaltlich in diese Anmeldung einbezogen wird, entnehmen.

Die erfindungsgemäßen flüssigen Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittelzusammensetzungen enthalten eine oder mehrere erfindungsgemäß umhüllte Peroxyverbindungen in einer Menge im Bereich von 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 2
15 bis 50 Gew.-%, wobei Waschmittel bevorzugt etwa 5 bis 25 Gew.-% umhüllte Bleichmittel enthalten. Vorzugsweise liegt die Lösezeit der in dieser Zusammensetzung enthaltenen umhüllten Bleichmittel unter Testbedingungen bei 15°C im Bereich von 15 bis 60 Minuten. Besonders bevorzugt 15 bis
20 30 Minuten.

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen enthalten insbesondere im flüssigen Medium ein oder mehrere aktive Komponenten mit Tensidcharakter. Die Einatzmenge derartiger Stoffe kann in
25 weiten Bereichen liegen, üblicherweise im Bereich von 15 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%. Obgleich es sich bei dem Tensidsystem insbesondere um anionische Tenside oder um nicht-ionische Tenside handeln kann, enthalten bevorzugte Zusammensetzungen sowohl anionische
30 als auch nicht-ionische Tenside, vorzugsweise im Bereich von 1:2 bis 2:1.

Bei den anionischen Tensiden handelt es sich insbesondere um solche aus der Reihe anionischer Sulfonate, welche Sulfonsäuren und deren Salze umfassen. Beispiele sind C₅-C₂₀- vorzugsweise C₁₀-C₁₆- Alkylbenzolsulfonate und

5 Alkylethersulfonate, primäre oder sekundäre C₆-C₂₂- Alkansulfonate und sulfonierte Polycarbonsäuren. Besonders bevorzugt sind Alkylbenzolsulfonate, insbesondere solche mit 11 bis 13 C-Atomen in der Alkylgruppe.

- 10 Bei einer weiteren Klasse anionischer Tenside handelt es sich um primäre und sekundäre Alkylsulfate mit linearer oder verzweigter Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 9 bis 22 C-Atomen, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen und deren Salze. Besonders bevorzugt sind beta-verzweigte Alkylsulfattenside
- 15 und solche enthaltende handelsübliche Gemische. Daneben sind aber auch in der Mitte der längsten Alkylkette ein- oder mehrfach alkylsubstituierte Alkylsulfate mit insbesondere 14 - 20 C-Atomen geeignet. Beispiele hierfür sind Mono- und Di-methyl verzweigte primäre Alkylsulfate
- 20 mit vorzugsweise 14 bis 16 C-Atomen in der längsten linearen Kette.

- Bei den nicht-ionischen Tensiden handelt es sich insbesondere um alkoxylierte Verbindungen, insbesondere
- 25 ethoxylierte und propoxylierte Verbindungen. Besonders geeignet sind nicht-ionische Kondensate von Alkylphenolen mit Ethylenoxid oder Propylenoxid, nicht-ionische ethoxylierte Alkohole und nicht-ionische ethoxylierte und/oder propoxylierte Fettalkohole. Kondensationsprodukte
- 30 von Fettalkoholen mit 1 bis 50 mol, vorzugsweise 1 bis 10 mol Alkylenoxid sind besonders geeignet. Bei einer weiteren Klasse nicht-ionischer Tenside für erfindungsgemäße Zusammensetzungen handelt es sich um
- Polyhydroxyfettsäureamide, wobei am Amidstickstoff ein

organischer Rest mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, welche auch alkoxyliert sein können, gebunden ist. Vorzugsweise handelt es sich bei dieser Gruppe um einen Zuckerrest.

5

Das Tensidsystem im flüssigen Medium kann auch ein kationisches Tensid enthalten, insbesondere in solchen Systemen, welche kein anionisches Tensid enthalten. Bei den kationischen Tensiden handelt es sich beispielsweise um Mono- und Di-alkoxylierte, quaternäre Amine mit einem am Stickstoff gebundenen C₆- bis C₁₈-Alkylrest und ein oder zwei Hydroxyalkylgruppen.

10

Bevorzugte erfindungsgemäße flüssige Zusammensetzungen enthalten zusätzlich im flüssigen Medium gelöste oder darin suspendierte Builder. Die Einsatzmenge der Builder kann in weiten Grenzen liegen, bevorzugt wird ein Gehalt im Bereich von 2 bis 40 Gew.-%. Bei wasserlöslichen Buildern handelt es sich insbesondere um monomere Carbonsäuren mit einer oder mehreren Carboxylgruppen oder um carboxylgruppenhaltige Homo- oder Copolymere, sowie deren Salze. Besonders bevorzugt enthalten die Zusammensetzungen eine C₁₂ bis C₁₈-Fettsäure oder Salz derselben. Besonders geeignet ist eine Einsatzmenge im Bereich von 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung.

15

20

25

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können auch Builder auf der Basis von Phosphaten, wie insbesondere Alkalimetalltripolyphosphate, sowie auf der Basis von Alumosilikaten, wie insbesondere Zeolithe und/oder kristalline Schichtsilikate, enthalten. Die Einsatzmenge der Alumosilikate liegt zweckmäßigerweise im Bereich von 5 bis 50 Gew.-%.

30

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Zusammensetzungen auch ein oder mehrere chelatisierend wirkende Verbindungen, insbesondere solche mit einer oder
5 mehreren Phosphonatgruppen in einer Menge bis 15 Gew.-%, vorzugsweise bis 10 Gew.-%.

Die Gegenwart solcher Chelatbildner wirkt sich nicht nur günstig auf die Wasch- und Reinigungswirkung des Mittels aus, sondern überraschenderweise auch auf die Lagerstabilität einer Alkalimetallpercarbonat, insbesondere Natriumpercarbonat, enthaltenden Zusammensetzung. Besonders geeignete Phosphonate sind Alkalimetallsalze von Ethan-1-hydroxy-1,1-disphosphonat, Nitrilotrimethylenphosphonat,
15 Diethylentriamin-penta(methylenphosphonat), Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonat) und Hexamethyldiamin-tetra(methylenphosphonat). Bei weiteren Chelatbildnern handelt es sich um Nitrilotriessigsäure und Polyaminocarbonsäuren, wie insbesondere
20 Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Ethylendiamin-N,N'-disuccinsäure und deren Alkalimetall- und Ammoniumsalze. Schließlich sind mehrwertige Carbonsäuren und insbesondere Hydroxycarbonsäuren, wie insbesondere Weinsäure und
25 Zitronensäure, geeignete Chelatbildner für erfindungsgemäße Zusammensetzungen.

Das flüssige Medium enthält als Lösungsmittel bis zu 15 Gew.-% Wasser, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-% und besonders
30 bevorzugt 3 bis 7 Gew.-% Wasser.

In der Regel sind zusätzlich organische Lösungsmittel als Lösungsvermittler anwesend, darunter insbesondere ein oder mehrwertige unter Raumtemperatur flüssige Alkohole mit bis zu 6 C-Atomen. Die Alkohole können zusätzlich hydrophile Substituenten, wie insbesondere Amino-, Ether- und Carboxylgruppen aufweisen. Beispiele für geeignete Alkohole sind: Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butylenglykol, Glycerin, Diethylenglykol, Ethylenglykolmethylether, Ethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin. Die organischen Lösungsmittel sind zweckmäßigerweise in einer Menge von weniger als 30 Gew.-%, insbesondere weniger als 25 Gew.-% anwesend. Die konkrete Einsatzmenge des einen oder der mehreren organischen Lösungsmittel richtet sich nach der Löslichkeit der im flüssigen Medium enthaltenen Komponenten, nach spezifisch erwünschten Effekten, wie einer pH-Einstellung durch Alkanolamine, sowie zur Einstellung der Viskosität des flüssigen Mediums.

Zweckmäßigerweise enthalten die erfindungsgemäßen flüssigen Zusammensetzungen Mittel zur Einstellung der rheologischen Eigenschaften, um dem Mittel einerseits die gewünschte Viskosität zu verleihen und andererseits die in dem Mittel dispergierten unlöslichen Bestandteile in dispergierter Form zu halten. Beispiele von Mitteln zur Einstellung der rheologischen Eigenschaften sind Suspensionshilfsmittel, wie quellende Tone, insbesondere Montmorillonite, gefällte und pyrogene Kieselsäuren, pflanzliche Gummi, insbesondere Xanthane und polymere Gelierungsmittel, wie Carboxylgruppen enthaltende Vinylpolymere.

Das flüssige Medium kann zusätzlich übliche Hilfsstoffe für Wasch- und Reinigungsmittel enthalten, darunter Duftstoffe,

Farbstoffe, optische Aufheller, Schauminhibitoren, Desinfektionsmittel und Mittel zur Regulierung des pH-Wertes. Bei einer weiteren Klasse handelt es sich um Weichmacher auf der Basis von hydrophilen sowie organophilen Tönen.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die Zusammensetzungen eine oder mehrere sogenannte Aktivatoren, worunter Vorstufen von Peroxycarbonsäuren verstanden werden. Unter den Wasch- und Reinigungsbedingungen entstehen aus diesen Aktivatoren und dem bei der Auflösung einer anorganischen Peroxyverbindung wie insbesondere Natriumpercarbonat, freigesetzten Wasserstoffperoxid in-situ Peroxycarbonsäuren, welche sowohl gut bleichend als auch desinfizierend wirken. Zur Anwendung gelangen sowohl hydrophobe als auch hydrophile Aktivatoren, so dass diese sowohl im flüssigen Medium gelöst und/oder in diesem suspendiert vorliegen können. Bei den Aktivatoren handelt es sich insbesondere um N- und O-acylierte Verbindungen. Des weiteren können Nitrile, insbesondere Amino-funktionalisierte Nitrile und deren Salze (Nitrilquats), als Aktivatoren eingesetzt werden. Typische Vertreter finden sich z.B. in der Zeitschrift Tenside Surf. Det. 1997, 34(6), Seiten 404-409.

25

Geeignete Klassen von Aktivatoren umfassen Anhydride, Ester, Imide und Oxime. Beispiele O-acylierter Aktivatoren sind Glycerintriacetat, Triethylacetylcitrat, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie Alkanoyloxybenzolsulfonate, wie isomere Trimethylhexanoyloxybenzolsulfonate, Natrium-Nonanoyloxybenzolsulfonat (NOBS), Benzoyloxybenzolsulfonat, Nonanoyl-6-aminocaproyloxybenzolsulfonat.

- Unter den N-Acylverbindungen sind insbesondere Stoffe mit einer Amidstruktur und Stoffe mit einer Imidstruktur zu nennen, Beispiele sind N,N,N',N'-tetraacylierte Alkylendiamine, wie insbesondere Tetraacetylenhydridamin (TAED), N-Acyl-lactame, N-Benzoyl-substituierte Harnstoffe, N-Acylsuccinimid und N-acylierte Imidazole. In den N-acylierten Lactame enthält der Lactamring insbesondere 4 bis 8 C-Atome und die am Lactamstickstoff gebundene Acylgruppe 2 bis 12, insbesondere 6 bis 12 C-Atome. Bei dem Lactamringsystem handelt es sich insbesondere um Valerolactam und Caprolactam. In Aktivatoren auf der Basis von N-Acyl-imidazolen und N-Acyl-pyrrolidonen ist Benzoyl eine bevorzugte Acylgruppe. Einsetzbar sind auch Aktivatoren der nachfolgenden allgemeinen Formeln $R^1-C(O)-NR^5-R^2-C(O)-L$ oder $R^1-NR^5-C(O)-R^2-C(O)-L$, deren spezielle Bedeutung aus der EP 0 170 386 A1 hervorgeht.
- 20 Gemäß einer speziellen Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung sowohl eine Wasserstoffperoxid freisetzende anorganische Peroxyverbindung, insbesondere erfindungsgemäß umhülltes Natriumpercarbonat, als auch einen Aktivator. In
- 25 Abhängigkeit von den gewünschten Stoffeigenschaften kann der Aktivator flüssig oder fest sein. Feste Aktivatoren können umhüllt oder nicht umhüllt sein. Eine Umhüllung des Aktivators ist dann zweckmäßig, wenn dieser im flüssigen Medium während der Lagerung des Mittels eine ungenügende
- 30 Stabilität aufweist oder bei der Anwendung in einem zu frühen Stadium durch beispielsweise Hydrolyse seine Wirkung als Vorstufe zur Bildung einer Peroxycarbonsäure verliert. Durch Aufbringung einer ein- oder mehrstufigen Umhüllung, insbesondere einer solchen, wie sie die Peroxyverbindung
- 35 aufweist, ist es möglich, die Lösezeit der Peroxyverbindung

und des Aktivators aufeinander abzustimmen. Eine derartige Abstimmung der Lösezeit ist insbesondere dann von Vorteil, wenn das System zusätzlich Enzyme enthält, die zweckmäßigerweise ihre volle Wirksamkeit entfalten, bevor sie durch Freisetzung der Peroxyverbindung und damit insbesondere Wasserstoffperoxid sowie einer aus dem Aktivator und Wasserstoffperoxid gebildeten Peroxycarbonsäure deaktiviert wird.

Die Zusammensetzung kann zusätzlich übliche wasch- und reinigungsaktive Enzyme enthalten, insbesondere Lipasen, Cutinasen, Amylasen, neutrale und alkalische Proteasen, Esterasen, Zellulasen, Pektinasen, Lactasen und Peroxidasen.

15

Die flüssigen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen können sowohl thioxotrope, pseudoplastische als auch strukturviskose rheologische Eigenschaften aufweisen.

Thioxotrope und pseudoplastische Zusammensetzungen werden bevorzugt

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung befindet sich diese in portionierter Form abgepackt in für Wasch- und Reinigungszwecke geeigneten Beuteln aus einem wasserlöslichen polymeren Material. Bezüglich des Materials der Beutel sowie bezüglich weiterer Einzelheiten zu den Bestandteilen des Wasch- und Reinigungsmittels wird auf die WO 02/057402 A1 verwiesen, deren Offenbarungsinhalt in die vorliegende Anmeldung einbezogen wird.

30

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen, die nicht durchsichtig sind, können eine wirksame Menge mindestens eines

Trübungsmittels, das in der Formulierung nicht klar löslich ist und so für eine Trübung sorgt, enthalten. Geeignete Trübungsmittel für den genannten Zweck sind handelsübliche Produkte aus der Reihe der Styrol-Acrylat-Copolymeren (z.B. 5 Acusol®-Opacifier der Rohm & Haas Co.).

Einsatzfähig als Trübungsmittel sind auch Siliconquats, welche an einer Polysiloxankette, insbesondere Polydimethylsiloxankette, direkt oder über eine O-Brücke an 10 Si gebunden mindestens einen organischen Rest mit einer quaternären Ammoniumgruppe aufweisen. Bei dem organischen Rest handelt es sich beispielsweise um einen solchen der allgemeinen Struktur $-Q-N^+(CH_3)_2-R$; Q steht für ein Brückenglied mit 2 bis 6 C-Atomen, das auch ein oder 15 mehrere Substituenten, wie OH, aufweisen kann, und R für Alkyl mit 1 bis 18, insbesondere 1 bis 3 C-Atomen, wobei R für Alkyl, da innen - oder entständig substituiert sein kann, beispielsweise mit OH, Cl, NH_2 , COOH, OCH_3 , $(C_2-C_{18})Acyl-NH$, steht. Siliconquats sind im Handel erhältlich 20 (Rewoquat®SQ der Degussa AG).

Eine Einsatzmenge im Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 2 Gew.-% reicht aus, um bereits in 25 dünner Schicht (ca. 5 - 10 mm) eine vollständig undurchsichtige Zusammensetzung zu erhalten.

Die Erfindung wird dann anhand der nachfolgenden Beispiele weiter verdeutlicht. Die Versuche zeigen den unerwarteten Effekt der Stabilitätserhöhung bei gleichzeitig gemessener 30 Lösezeit der anorganischen Bleichkomponente in einer Waschmittelzusammensetzung.

Beispiele:

a) Herstellung von umhülltem Bleichmittel

- 5 Zweischichtig umhülltes Natriumpercarbonat wurde hergestellt durch Coating von Natriumpercarbonat in einer Wirbelschicht, wobei die erste Schicht im wesentlichen aus Natriumsulfat und die zweite Schicht aus im wesentlichen Natriumsilikaten bestand. Details zur Herstellung und Variation sind der DE 102 61 161.0 zu entnehmen.

- 15 In den Beispielen, wurde als Ausgangsmaterial ein mit 6 Gew.-% Natriumsulfat umhülltes handelsübliches Natriumpercarbonat eingesetzt, nämlich Q30 und Q35 der Degussa, welche sich nur im Kornspektrum unterscheiden, wobei Q35 gröber ist als Q30 (Q30: $D_{50} = 0,55 \text{ mm}$, Q35: $D_{50} = 0,70 \text{ mm}$)

- 20 Q30 bzw. Q35 wurde in einer Wirbelschicht-Coatinganlage unter Verwendung einer Wasserglaslösung beschichtet. Besprüht wurde bei einer Wirbelschichttemperatur von etwa 60°C . Als Wirbelschichtgas diente Luft mit einer Eingangstemperatur im Bereich von etwa 100°C . Nach dem
- 25 Besprühen wurde die Zulufttemperatur etwas abgesenkt und bei einer Wirbelschichttemperatur von 85°C nachgetrocknet. Die Konzentration der Wasserglaslösung, der Modul, die Hüllmenge sowie die Lösezeit in Wasser, gemessen bei 2 g/l, bei 15°C durch konduktrometrische
- 30 Verfolgung bei zu 95%iger Auflösung, folgen aus der Tabelle 2.

b) Bestimmung der Stabilität

Das zweischichtig umhüllte Natriumpercarbonat wurde in einer Menge von 10 Gew.-% zu einer wasch- und
5 reinigungsaktive Komponente enthaltenden flüssigen Basisrezeptur gegeben, homogen gemischt und das flüssige Gemisch bei 35 °C in PE-Gebinden bis zu 4 Wochen gelagert. Zur Aktivsauerstoffbestimmung wurde der
10 gesamte Inhalt jedes Gebindes vollständig gelöst und jodometrisch der Oa-Gehalt bestimmt. Die Oa-Gehalte zu Beginn sowie nach 2 und 4 Wochen sowie die Rest-Oa-Gehalte (relativ zum Start-Oa) folgen aus der Tabelle.

15 In weiteren Versuchen wurde der Zusammensetzung zusätzlich ein Phosphat-Stabilisator zugegeben - 0,5 % Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP). Durch den Stabilisator konnte die Lagerstabilität weiter erhöht werden.

Tabelle 1

Basisrezeptur (1000 g-Ansatz)

5

Menge (g)	Bestandteile
97,4	Monoethanolamin
40,0	Wasser
36,6	Ethanol
161,4	Phenoxyethanol
235,6	C ₁₃ -C ₁₅ -Fettalkoholpolyglykoether (4EO)
258,0	Dodecylbenzolsulfonat
172,0	Kokosfettsäure

Der Wassergehalt der Rezeptur wurde mittels Karl-Fischer-Titration auf 4,9 Gew.-% bestimmt.

Tabelle 2: Lagerstabilität von zweischichtig umhülltem Natriumpercarbonat in einem Flüssigwaschmittel

Bsp. Nr.	Coating 1. Schicht: Na ₂ SO ₄ 2. Schicht: wie angegeben **)	Lösezeit (min)	% Oa nach Lagerung bei 35 °C nach Wochen (Wo)				Rest-Oa nach 4 Wo ohne Stabilisator (% rel)	Rest-Oa nach 4 Wo mit EDTMP-Stabilisator (% rel)
			Start	2 Wo	4 Wo	35		
VB1	Q30 *)	1,5	13,58	7,20	3,77		28	55
B1	Q30 / 2% Wg 2,0	10	13,51	7,32	4,30		32	
B2	Q30 / 1% Wg 3,2	12	13,48	10,53	8,23		61	
B3	Q30 / 3% Wg 3,2	59	13,21	12,00	11,26		85	89
B4	Q30 / 5% Wg 3,2	71	13,28	11,98	11,20		84	
B5 ***)	Q35 / 0,75% Wg 3,2		13,46	10,38	8,46		63	67
B6 ***)	Q35 / 0,75 % Wg 3,2	12,7	13,29	11,55	9,95		75	
B7	Q35 / 1,5 % Wg 3,3	35	12,95	11,96	11,26		87	
B8	Q35 / 01,5 % Wg 4,0	60	13,24	11,92	11,24		85	
B9	Q35 / 0,75 % Wg 3,4#	14,8						
B10	Q35 / 0,75 % Wg 3,4#	19,6						

*) Q30 = Natriumpercarbonat mit 6 % Na_2SO_4 in einziger Hüllschicht
Q35 = wie Q30, aber groberes Kernspektrum

**) 2. Schicht ist Natriumsilikat (Wasserglas = Wg) mit angegebenen Modul; Hüllmenge in Gew.-%. Die 2. Schicht wurde hergestellt unter Verwendung von Natrium-Wasserglas mit einer Konzentration von 10 Gew.-% (Beispiele B1 bis B8)

***) In B5 und B6 wurden das gleiche Ausgangsprodukt und die gleiche Wasserlösung eingesetzt, jedoch erfolgte die Umhüllung in B6 im Labormaßstab, in B5 in einer Technikanlage. Die glatte Oberfläche von B6 im Vergleich zu B5, erkennbar mittels REM-Aufnahmen, dürfte für die erhöhte Stabilität von B6 verantwortlich sein.

10 #) Die Coatingschicht Wasserglas wurde in B9 wie in den Beispielen B1 bis B8 unter Verwendung einer 10 gew.-%igen Wasserglaslösung hergestellt; die Schicht von B10 wurde unter Verwendung einer 5 gew.-%igen Wasserglaslösung mit dem gleichen Modul (Wg 3,4) hergestellt.

Patentansprüche

1. Flüssige Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung,
enthaltend ein flüssiges Medium mit einem Wassergehalt
bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, und
ein oder mehrere im flüssigen Medium suspendierte
teilchenförmige umhüllte Bleichmittel aus der Reihe
anorganischer und organischer Peroxyverbindungen,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Bleichmittel eine mindestens zweischichtige
Umhüllung aufweist, wobei eine innerste Schicht, welche
2 bis 20 Gew.-% des umhüllten Bleichmittels ausmacht,
als Hauptkomponente(n) ein oder mehrere hydratbildende
anorganische Salze enthält, und eine äußere Schicht,
welche 0,2 bis 5 Gew.-% des umhüllten Bleichmittels
ausmacht, als Hauptkomponente(n) Alkalimetallsilikat(e)
mit einem Modul SiO_2 zu M_2O (M = Alkalimetall) von
größer 2,5 enthält, und wobei das umhüllte Bleichmittel
eine Lösezeit von mindestens 5 Minuten (gemessen für
95%-ige Auflösung in Wasser bei 15°C und 2 g/l)
aufweist.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass sie als teilchenförmiges Bleichmittel
Natriumpercarbonat enthält.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass sie als teilchenförmiges Bleichmittel eine
Peroxycarbonsäure mit ein oder zwei Peroxygruppen
enthält.
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass die innerste Schicht der Umhüllung im wesentlichen
aus einem oder mehreren Salzen aus der Reihe der
Alkalimetallsulfate, Magnesiumsulfat,

Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallbicarbonate, gemischten Salzen von Natriumcarbont mit Natriumbicarbonatn oder mit Natriumsulfat, Alkalimetallborate und Alkalimetallperborate besteht.

- 5 5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Schicht des umhüllten teilchenförmigen Bleichmittels im wesentlichen aus 0,5 bis kleiner 3,0 Gew.-%, Alkalimetallsilikat mit einem Modul im Bereich von 3 bis 5, insbesondere 3,2 bis 4,2 besteht.
- 10 6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die im wesentlichen Alkalimetallsilikat enthaltende äußere Schicht hergestellt wurde unter Verwendung einer wässrigen Lösung mit einem Alkalimetallsilikatgehalt von 2 bis 15 Gew.-%, insbesondere 5 bis 10 Gew.-%.
- 15 7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie 2 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.% umhülltes Bleichmittel enthält, das eine Lösezeit im Bereich von 10 bis 60 Minuten, insbesondere 15 bis 30 Minuten aufweist.
- 20 8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein umhülltes anorganisches Peroxysalz, insbesondere Natriumpercarbonat, und zusätzlich einen Bleichaktivator in wirksamer Menge enthält.
- 25 9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Bleichaktivator eine die Lösegeschwindigkeit vermindernde ein- oder mehrschichtige Umhüllung aufweist, wobei die Lösegeschwindigkeit vorzugsweise an
- 30

jene des umhüllten anorganischen Peroxysalzes angepasst ist.

10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass das flüssige Medium ein oder mehrere anionische und/oder nichtionische Tenside, Wasser, einen ein- oder mehrwertigen Alkohol mit bis zu 6 C-Atomen, der gegebenenfalls weitere hydrophile Substituenten aufweisen kann, und bei Bedarf einen zur
10 Chelatkomplexbildung befähigten Stabilisator, enthält.
11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich ein oder mehrere wasch- und/oder reinigungsaktive Enzyme enthält.
12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
15 dadurch gekennzeichnet, dass sie in portionierter Form in für Wasch- und Reinigungszwecke geeigneten Beuteln aus einem wasserlöslichen polymeren Material abgepackt ist.
13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12,
20 dadurch gekennzeichnet,
dass sie ein Trübungsmittel aus der Reihe der Styrol-Acryl-Copolymeren und Siliconquats in wirksamer Menge enthält.

Flüssige Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung

Zusammenfassung:

Die Erfindung betrifft flüssige Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen hoher Lagerstabilität.

- 5 Sie enthalten ein flüssiges Medium mit einem Wassergehalt bis zu 15 Gew.-% und darin suspendierte teilchenförmige umhüllte Bleichmittel. Das Bleichmittel weist eine Lösezeit von mindestens 5 Minuten und eine mindestens zweischichtige Umhüllung auf: Die innerste Schicht enthält als
- 10 Hauptkomponente(n) ein oder mehrere hydratbildende anorganische Salze und eine äußere Schicht, welche 0,2 bis 5 Gew.-% des umhüllten Bleichmittels ausmacht, als Hauptkomponente(n) Alkalimetallsilikat(e) mit einem Modul SiO_2 zu M_2O (M = Alkalimetall) von größer 2,5.

15

Bevorzugte Zusammensetzungen enthalten als Bleichmittel Natriumpercarbonat mit einer innersten Schicht aus i.w. Natriumsulfat und einer äußersten Schicht aus i.w. 0,5 bis 1,5 Gew.-% Natriumsilikat (Modul 3,2 bis 4,2).

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.